

녹변된 마늘의 성분 변화

황진봉* · 이재호 · 박완수 · 이영춘¹
한국식품개발연구원, ¹중앙대학교 식품공학과

Changes of Component on Green Discolored Garlic

Jin-Bong Hwang*, Jae-Ho Ha, Wan-Soo Park, and Young-Chun Lee¹

Korea Food Research Institute

¹Department of Food Science and Technology, Chung-Ang University

Effects of temperature, discoloration, and conditioning on garlic compositions before and after storage were examined. Proximate composition, soluble solids, pH, organic acids, and total sugars of all samples were not significantly different. Sugar contents were sucrose > fructose > glucose, and included such fructooligosaccharide as 1-kestose, 1-nystose, and 1-F-fructosyl nystose. Allicin contents in control, green discolored, and conditioned garlies were 647.9, 613.8, and 648.0 mg%, respectively. Thirty-two flavor compounds were identified by GC/MSD, including 11 sulfide compounds, 5 acids, and 3 aldehydes. Contents of sulfur compounds, including disulfide(dipropenyl), 2-thiophene methanethiol, thiophene, 3,4 dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin, and 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, and water-soluble pectins in low temperature-stored garlic were higher than those in control, and decreased by conditioning or inducing green discoloration. These results show sulfur compounds and water-soluble pectins accumulated in low temperature stored-garlic, and are then converted into green pigments by alliinase in disintegrated garlic tissues.

Key words: Garlic, conditioning, green discoloration, analysis

서 론

마늘(*Allium sativum* L.)은 서부아시아 또는 중앙아시아가 원산지로서 고대에 이미 지중해연안으로 전파되어 이집트 왕조 때 피라밋 축조에서 노예들에게 그리고 그리스와 로마시대에도 병사와 운동선수에게 음용한 것으로 알려져 있으며(1), 우리 나라는 단군신화와 삼국사기에도 기술된 것으로 보아 마늘의 재배와 이용은 매우 오래된 것으로 유추된다. 마늘 저장방법은 일반적으로 상온 및 저온저장(2), 방사선조사에 의한 저장(3-8), 화학약제 처리저장(9-11) 그리고 냉동저장(12,13) 등으로 크게 분류할 수 있다. 상기의 저장방법 중 마늘의 녹변현상은 여러 가지 원인이 있겠으나 그 중 하나는 저온저장한 마늘을 이용하여 다데기 제조시 발생하는 것으로 알려져 있다. 즉, 휴면기가 지난 마늘에서 물리적인 영향(저온저장)으로 인해 대사작용이 억제되었다가 갑작스런 외부의 영향(온도상승, 빛, 금속)에 의해 alliin에 alliinase가 작용하여 pigment precursor 이것이 마늘에 함유된 탄수화물과 작용하여 녹변현상이 발생하는 것으로 추정된다(14,15). 한편, 지금까지 보고된 마늘의 연구결

과를 살펴보면 Cavallito 등(16)은 마늘로부터 allicin을 분리하여 구조를 연구한 결과, 그 구조가 diallyl thiosulfinate임을 확인한 바 있으며, Stoll 등(17,18)은 methanol를 이용, 마늘추출물에서 결정상의 아미노산인 (+)-S-allyl-L-cysteine sulfoxide를 분리하고 이를 alliin이라 하였으며, 이것은 마늘에 함유된 효소에 의해 allicin, pyruvic acid 그리고 ammonia를 생성한다고 발표하였다. 또한 Brodnitz 등(19)은 마늘의 주요성분인 allicin은 mono, di, trisulfide와 sulfur dioxide로 분해된다고 보고한 바 있으며, Saghir 등(20)은 마늘의 매운맛 성분은 diallyl disulfide, allyl methyl disulfide, allyl monosulfide 및 disulfide라고 보고하였다. 이상과 같이 마늘의 이화학적 성분변화가 주류를 이루고 있을 뿐 녹변된 마늘의 성분변화는 Kim 등(21)이 발표한 저온저장된 마늘에 함유된 유기산 중 피르브산 및 숙신산, 아미노산 중 아르기닌, 지방산 중 리놀레산 및 리놀렌산은 녹변이 발생하는 마늘이 건전한 마늘에 비해 높은 값을 나타냈다고 보고한 것이 유일하며 녹변된 마늘에 관련된 이화학적 성분 변화에 관련된 연구는 매우 미진한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 control, 저온저장한 마늘, 녹변 마늘 및 conditioning한 마늘의 저장 전후 및 녹변 유발 후의 성분을 비교 분석하여 녹변에 관여하는 물질들을 탐색하고자 하였다.

재료 및 방법

실험에 사용한 재료는 2000년 6월 충청북도 단양군 소재 단

*Corresponding author: Jin-Bong Hwang, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do 463-746, Korea
Tel: 82-31-780-9128
Fax: 82-31-780-9280
E-mail: hwangjb@kfri.re.kr

양마늘시험장에서 수확된 단양산 마늘을 공시료로 채택하였다. 이 때 사용한 표준품은 fructose, glucose, sucrose, carbazole, galacturonic acid monohydrate, 1-kestose, 1-nystose 및 1-F-fructosyl nystose(化光純藥, Japan), allicin(NOPEX, Great Britain)를 사용하였으며, 그의 기타 시약은 1급 이상의 시약을 사용하였다.

녹변마늘 유발 처리 조건

마늘을 나일론 그물망에 약 3 kg씩 넣고 이를 4°C 저온저장고 및 실온(25°C)에서 6단 높이의 선반(170×170 cm, 철제선반)에 4개월 동안 보관하면서 경시적으로 꺼내어 사용하였다. 처리구로서는 상온에 저장한 마늘(Control, garlic stored at room temp.), 4°C에 저장한 마늘(LTG, garlic stored at 4°C), 저온저장한 마늘을 마쇄하여 상온에서 4시간 방치하여 녹변이 유발된 마늘(GDG, 녹변마늘, green discolored garlic) 및 저온저장 후 conditioning처리 녹변 유발성 전구물질을 소진시킨 마늘(CDG, conditioned garlic, 4°C 저온저장고에서 30일간 저장하여 완전하게 녹변된 마늘 약 20 kg을 35°C에 넣어 7일 동안 conditioning한 마늘)로 구분하여 실험에 사용하였다.

검체시료의 조제

Control, 저온저장마늘, 녹변마늘 및 conditioning한 마늘을 전기녹즙기로 마쇄한 후 이를 액화질소를 이용, 급냉시킨 다음 deep freezer(Gudero, DF8517, ISE, Korea)에서 냉동시킨 후 freeze dryer(Bondiro, 1-8k, ISE, Korea)를 사용하여 48시간 냉동건조한 후 분쇄하여 시료로 사용하였다.

일반성분

일반성분과 유기산 산도 및 총당 분석은 AOAC법(22)으로 하였으며 마늘 착즙액은 굴절당도계(Abbe mark II, U.S.A)를 사용하여 가용성 고형분을 구하였고, pH는 마늘을 마쇄하여 얻은 여과액을 pH meter(Hanna pH213, Italy)로 측정하였다.

펙틴질

알콜불용성 고형물(alcohol insoluble solids: AIS)의 조제(23): 알콜불용성 고형물의 조제는 냉동건조한 마늘 약 5.0 g을 500 mL 둥근플라스크에 넣고 여기에 80% ethanol 200 mL을 넣어 잘 섞은 후 85°C에서 환류냉각 장치를 부착시켜 1시간 가운, 추출한 다음 감압 여과하였다. 여과하여 얻은 침전물에 다시 80% ethanol 200 mL을 첨가하여 60°C에서 1시간 방치하고 여과하는 조작을 4.5회 반복하여 여과액에서 당이 검출되지 않을 때까지 침출을 계속하여 얻은 잔사에 무수 ethanol과 acetone으로 탈수처리하였다. 이것을 40°C 송풍건조기에서 건조시켜 AIS를 제조하였다.

가용성 펙틴의 분획(24): 가용성 펙틴의 분획은 Fig. 1과 같이 AIS 0.2 g에 증류수 100 mL를 가하여 30°C에서 1시간 추출한 후 감압여과하고 잔사를 다시 100 mL의 증류수에 현탁 용해하여 동일조건에서 추출 후 여과하여 수용성 펙틴(water soluble pectin, WSP)을 얻었다.

가용성 펙틴의 정량

가용성 펙틴의 정량은 carbazole-sulfuric acid법(25)에 따라 520 nm에서 흡광도를 측정하여 산출하였으며, 이때 검량선은 galacturonic acid monohydrate를 10-60 µg 농도 범위로 하여 작성하였다.

유기산

유기산은 Cristina 등(26)의 방법에 따라 전처리한 후 Ha 등(27)의 방법에 의하여 GC로 분석하였다. 즉, 냉동건조한 마늘 2.0 g을 300 mL 삼각플라스크에 취하고 여기에 80% ethanol 100 mL을 가한 후 실온에서 진탕기(Jeio Tech, SK-760M, Korea)를 이용, 150 rpm에서 3시간동안 유기산을 추출하였다. 추출액을 여과하여 감압 농축한 후 여기에 증류수를 가해 100 mL로 정용하였다. 이를 여과한 다음 이 여액 50 mL를 감압건조한 시료에 14% BF₃/methanol 용액 5 mL, 내부표준물질로 methyl laurate가 들어 있는 chloroform 용액 2 mL 및 무수아황산나트륨을 소량 가하고 냉각관을 연결시킨 후 80°C의 sand bath상에서 30분간 반응시켜 유도체화 하였다. 이를 10 mL의 시험관에 옮긴 다음 4 mL의 포화 ammonium sulfate용액을 가하여 진탕한 후 chloroform 층만을 취하고 소량의 무수 아황산나트륨으로 탈수하여 1.0 µL를 flame ionization detector(FID)와 HP-FFAP 모세관 칼럼(crosslinked FFAP, 30 m×0.32 mm I.D., PA, USA)이 장착된 GC(Hewlett-Packard 5890, PA, USA)에 주입하여 분리하였다. Injector와 detector온도는 각각 250°C 및 270°C로 하였고 오븐 온도는 70°C에서 1분간 유지한 후 분당 5°C씩 230°C까지 상승시켜 230°C에서 8분간 유지되도록 하였다. 운반 기체는 헬륨을 사용하였고 분당 유속을 1.2 mL로 하였으며 split ratio는 1:60으로 유지하였다. 유기산 표준품은 특급시약(Sigma Co. USA)을 사용하였고 계산은 Varian Chromatography Data System 402(USA)에 의해 내부 표준법으로 정량하였다.

유리당(28)

냉동건조한 마늘 약 2.0 g을 300 mL 삼각플라스크에 취한 다음 여기에 50% ethanol 90 mL를 넣고 80-85°C의 온탕에서 40분간 유리당을 추출 후 감압농축시켜 ethanol을 제거한 다음 100 mL로 정용·혼합하고 Whatman No. 1로 여과하였다. 이를 원심분리한 뒤 상정액을 취하여 이온교환수지(mixed bed resin MB-3, Sigma, USA) 3 g을 넣고 실온에서 4시간 동안 서서히 흔들어 주어 이온성 물질을 수지에 흡착시켰다. 이를 7,000×g에서 10분간 원심분리한 다음 상정액을 취하여 membrane filter(pore size 0.2 µm)로 여과하고 유리당 분석 시료로 사용하였다. 여기서 fructose, glucose, sucrose는 HPLC(PU-980, Jasco, Japan)로 분석하였으며, column은 Carbohydrate(4.60×250 mm, Waters, USA), 검출기는 RI(RI-1530, Jasco, Japan), 용매는 acetonitrile : H₂O(75 : 25)이었다. 또한 1-kestose, 1-nystose 및 1-F-fructosyl nystose의 분석은 Dionex Bio LC(Dionex, Sunnyvale, CA 94086)로 분석하였고, column은 carbo-pac PA 1(4.0×250 mm), 검출기는 PAD(3K), 용매는 100 mM NaOH와 100 mM + 1 M sodium acetate를 gradient로 하여 분석하였다.

Allicin

Allicin 측정은 Mochizuki(29)의 방법으로 수행하였다. 즉 50 mL 원심분리관에 냉동건조한 마늘 약 1.0 g을 넣고 여기에 증류수 10 mL을 넣어 ice-bath상에서 5분동안 균질화시켰다. 균질화된 시료에 0.01 M phosphate 완충용액(pH 2.5) 50 mL로 정용한 다음 4°C에서 10분 동안 5,000 rpm으로 원심분리하였다. 상정액은 membrane filter(pore size 0.2 µm)로 여과시킨 후 HPLC(PU-980, Jasco, Japan)를 이용하여 column은 Luna(250×4.60 mm, Phenomenex, USA), 검출기는 UV(254 nm, UV-975 UV/VIS, Jasco, Japan), 용매는 MeOH : H₂O(40 : 60)로 분석하였다.

Table 1. Operating conditions of GC for flavor analysis

Instrument	GC (Hewlett-Packard 6890, PA, USA)
Column	DB-5 fused silica capillary column (60 m × 0.32 mm, J & W Scientific, USA)
Oven temp.	35°C (3 min) ————— 280°C (10 min) 1.5°C/min
Injector temp.	250°C
Detector temp.	300°C
Detector	FID
Carrier gas	He, 1.2 mL/min
Split ratio	1 : 20

Table 2. Operating conditions of mass spectrometer for the identification of flavor compounds

1. Instrument	HP 5972 mass selective detector (Hewlett-Packard 6890, PA, USA)
2. Setup source	
1) Electron voltage:	70 eV
2) Resolution:	0.05 amu
3. Setup scan	
1) Mass range:	50-300 m/e
2) Scan speed:	1 second per decade
4. Data handling system	
1) Operating system:	HPG 1034 C MS Chemstation
2) Library:	Wileylnbs 273 (National Bureau of Standard, USA)

향기성분 포집과 분리 및 동정

마쇄한 마늘 50 g과 증류수 100 mL를 가하여 혼합한 후 여기에 3회에 걸쳐 100 mL의 ether를 가하여 15분간 격렬히 흔든 다음 방치하여 ether층을 모았다. 모은 ether층을 vigreux column을 이용하여 40°C에서 ether를 1차적으로 제거하고 최종적으로 질소 gas를 이용하여 300 µL로 농축하여 향기성분의 분석 시료로 사용하였다. 농축된 마늘 ether 추출액 1.0 µL를 FID가 부착된 GC에 주입하여 분석하였고, GC의 분석조건은 Table 1과 같다. 향기성분의 양적인 변화비교는 GC 검출기로 사용된 FID의 response(area count)를 자동적분기(HP3396A, Hewlett-Packard, PA, USA)로 측정된 피크면적을 상호비교하였다. 자동적분기의 조작조건은 zero = 5, attenuation = 7, chart speed = 0.5 cm/min, area rejection = 50,000, threshold = 5, peak width =

0.04로 하였다. GC에 의하여 분리된 향기성분의 동정은 Gas Chromatograph-Mass Spectrometric Detector(GC/MSD)를 이용하였다. 시료도입을 위한 interface 온도는 280°C, ionization voltage는 70 eV, resolution은 1000, mass range는 30-300 m/e로 하였으며 그 밖의 조건은 향기성분의 분리를 위한 GC와 동일한 조건으로 측정하였고, 분석조건은 Table 2와 같다.

결과 및 고찰

일반분석

Control, 저온저장한 마늘 및 conditioning한 마늘에 대하여 수분, 조단백질, 조섬유, 조회분, 가용성 고형분 및 pH를 측정한 결과는 Table 3과 같다. Control, 저온저장한 마늘 및 conditioning한 마늘의 수분함량은 각각 61.7, 62.4% 및 61.5%이었고, 단백질, 지방, 회분, 조섬유, 가용성고형분 그리고 pH 간에 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 즉, 단백질은 18.6-19.8%, 지방은 0.2-0.3%, 회분은 3.9-4.1%이었다. 가용성 고형분은 control, 저온저장한 마늘 및 conditioning한 마늘의 경우 각각 40.7, 39.5 및 41.6%Bx로 나타났으며, 유기산 산도는 0.9-1.0% 수준이었고 pH는 6.0-6.1이었다. 마늘의 성분함량은 품종, 재배조건 및 저장조건 등에 따라 다르지만 식품성분 분석표⁽³⁰⁾와 Shin⁽³¹⁾이 보고한 마늘의 수분, 조단백질, 조지방, 조회분 등 일반성분 분석 결과와 본 실험 결과를 비교해 볼 때 유사하였다. 또한 이들의 총당 함량은 각각 21.3, 22.7, 20.5%이었다.

가용성펙틴의 함량 및 구성비

청과물 육질의 특성은 펙틴질의 질적·양적인 관계에 따라 좌우되며 이는 펙틴질이 세포상호간에 결합하여 조직을 구성하기 때문이다. 즉, 펙틴질의 질적·양적 관계는 바로 청과물의 신선도와 깊은 관계가 있다. Table 4는 마늘의 저온저장시 조직변화와 밀접한 관계가 있는 WSP의 함량과 AIS에 대한 각 가용성펙틴의 구성비를 나타낸 것이다. WSP/AIS은 control의 경우 34.89%이었으나 저온저장한 마늘에서는 약 67.87%으로 급격하게 증가하다가 녹변마늘 그리고 conditioning한 마늘에 이르러 각각 29.22, 26.75%로 감소하는 경향을 보여주었다. 또 WSP는 control, 저온저장한 마늘, 녹변마늘 및 conditioning한 마늘은 각각 28.98, 27.36, 28.91 및 26.77%로서 저장 또는 녹변으로 전반적으로 감소하였다. 이상과 같이 마늘을 4°C에서 저온저장하면 정상적인 대사작용이 억제되면서 마늘 조직의 구

Table 3. Proximate composition of stored under different conditions

	Control ¹⁾	LTG ²⁾	CDG ³⁾
Moisture (%) ⁴⁾	61.7 ± 1.11	62.4 ± 1.30	61.5 ± 1.09
Crude protein (%)	18.6 ± 0.24	18.6 ± 0.20	19.8 ± 0.47
Crude fat (%)	0.3 ± 0.09	0.2 ± 0.08	0.2 ± 0.08
Crude ash (%)	3.9 ± 0.10	3.9 ± 0.21	4.1 ± .017
Crude fiber (%)	2.0 ± 0.07	2.2 ± 0.09	2.3 ± 0.07
°Brix	40.7 ± 1.45	39.5 ± 1.29	41.6 ± 1.17
Total acidity (%)	1.0 ± 0.06	0.9 ± 0.08	1.0 ± 0.06
Total sugar (%)	21.3 ± 0.97	22.7 ± 0.88	20.5 ± 1.01
pH	6.1 ± 0.02	6.1 ± 0.03	6.0 ± 0.02

¹⁾Garlic stored at room temp..

²⁾Garlic stored at 4°C.

³⁾Conditioned garlic.

⁴⁾Wet basis.

(dry basis)

Table 4. Changes in pectic substances and alcohol insoluble solid (AIS) content of differently treated garlic (g/100 g, dry basis)

	WSP ¹⁾	AIS (%)	WSP/AIS × 100 (%)
Control ²⁾	10.11 ± 0.74	28.98 ± 1.44	34.89 ± 1.67
LTG ³⁾	18.57 ± 1.03	27.36 ± 1.19	67.87 ± 2.12
GDG ⁴⁾	8.45 ± 0.17	28.91 ± 1.04	29.22 ± 1.13
CDG ⁵⁾	7.16 ± 0.23	26.75 ± 0.98	26.77 ± 1.00

¹⁾Water soluble pectin.²⁾Garlic stored at room temp..³⁾Garlic stored at 4°C.⁴⁾Green discolored garlic.⁵⁾Conditioned garlic.**Table 5. Changes in organic acids of differently treated garlic** (Unit: mg/100 g)

	Control ¹⁾	LTG ²⁾	GDG ³⁾	CDG ⁴⁾
Pyruvic acid	137.7 ± 3.01	155.8 ± 4.21	149.1 ± 4.03	160.6 ± 2.11
Levulinic acid	188.3 ± 5.10	134.0 ± 3.10	128.6 ± 6.12	159.2 ± 2.74
Malic acid	14.1 ± 0.91	23.4 ± 0.74	21.8 ± 0.50	24.9 ± 0.38
Citric acid	46.3 ± 1.46	35.2 ± 0.88	38.6 ± 0.46	43.5 ± 0.94
Pyroglutamic acid	301.5 ± 7.70	369.5 ± 3.01	355.7 ± 4.99	345.5 ± 3.20
Total	687.9	717.9	693.8	733.7

¹⁾Garlic stored at room temp..²⁾Garlic stored at 4°C.³⁾Green discolored garlic.⁴⁾Conditioned garlic.

성분이 분해되어 WSP의 함량이 80%이상 증가하는 비정상적인 변화가 발생하는 것은 주목할 만한 사실이며, 저온저장 후 conditioning 과정을 거치면 WSP 함량이 control 수준 이하로 감소하는 것도 중요한 변화로 지적할 수 있다. 또한 저온저장한 마늘을 마쇄하여 녹변이 발생되도록 하면 WSP가 conditioning한 마늘 수준과 비슷하게 감소하였다. 이런 pectin질의 함량 변화는 WSP/AIS 에서도 확실하게 나타났다. 마늘의 녹변 전구물질로 함유된 유기화합물(alliin 분해산물)과 unsaturated carbonyl compound가 관여한다는 Imai(14)에 의하면 이와 같은 펙틴상 물질들이 마늘의 green pigment 생성에 carbonyl compound로 관여 했을 가능성이 크다는 추정을 제시할 수 있다고 생각된다. Pectin질 중 특히 WSP의 함량 변화에 주목하는 이유는 green pigment 가 생체내에서 생성되려면 불용성보다 수용성 상태의 carbonyl compound가 반응에 관여하기 용이할 것으로 추정되기 때문이다.

유기산

실온에 방치한 control, 4°C 저장마늘, 녹변마늘 및 conditioning한 마늘에 대하여 alliin의 분해산물인 pyruvic acid가 어느 정도 생성되고 그 밖의 유기산들이 어떻게 변화하는가를 알아 보기 위하여 GC를 이용하여 분석한 결과는 Table 5와 같다. 마늘중의 유기산으로서는 pyruvic, levulinic, malic, citric, pyroglutamic acids가 존재하는 것으로 분석되었다. Control의 총 유기산 함량은 100 g당 687.9 mg이었다. 유기산중 pyroglutamic acid가 301.5 mg으로 전체 유기산 중 약 43.8% 정도를 차지하였고, levulinic acid가 188.3 mg, pyruvic acid가 137.76 mg이 함유되어 있었다. Citric acid 및 malic acid는 각각 46.3, 14.1 mg이 함유되어 있었다. 한편, 녹변마늘 및 conditioning 마늘의 경우 control에 비해 총유기산이 약 5.9-45.8 mg이 증가하였는데 이는 pyruvic acid와 pyroglutamic acid가 각각 11.4-22.9 mg,

68.0-44.0 mg이 증가한데 가장 큰 원인이 있는 것으로 추측된다. 한편, 마늘 중의 pyruvic acid는 alliin이 alliinase에 의하여 allylsulfonic acid 및 aminoacrylic acid로 분해되고 aminoacrylic acid는 물 1분자가 빠지면서 생성된다 하였으며, 이렇게 생성된 pyruvic acid는 2차반응에 의하여 다시 carbonyl 화합물을 형성하는 것으로 알려져 있으나(32,33) 본 연구결과에서는 그러한 내용을 확인할 수 없었다. 그리고 pyroglutamic acid는 마늘 중에 존재하는 γ -glutamyl-S-propylcysteine와 γ -glutamyl-S-allyl-cysteine가 γ -glutamyltranspeptidase에 의해 propenyl cysteine sulfoxide, glutamic acid 및 γ -glutamyl-isooleucine으로 분해되는 과정에서 생성되는 것으로 사료된다(34). 한편 Park 등(35)은 다양한 조건에서 예비가열 된 마늘의 pyruvic acid를 조사한 결과 온도가 올라갈수록 감소하는 추세를 보인다고 한 바 있으나 본 연구결과에서는 저온저장한 마늘의 경우 실온에 방치한 녹변 마늘과 conditioning한 마늘에 비해 pyruvic acid는 약간 증가하는 경향을 보여 이들의 결과와 다소 차이가 있음을 알 수 있었다. 그리고 Lee 등(12)과 Shin 등(36)은 냉동저장중의 마늘 품질변화 중 유기산의 변화를 추적한 결과 -40°C 및 -18°C에서 15개월간 저장하여도 유기산 함량의 변화는 없는 것으로 보고한 바 있다. 또한 Shin 등(37)은 산지별 마늘의 품질특성에서 서산산 마늘과 난지형 그리고 수입산 마늘간의 유기산함량을 조사한 결과 100 g당 각각 158.3, 167.0, 171.3 mg이 함유되어 있는 것으로 보고하였다. Kim 등(21)은 녹변마늘의 유기산을 HPLC로 분석한 결과 lactic, pyruvic, oxalic, succinic, citric acids와 미량의 fumaric acid가 검출되었으며, 이 중 lactic, citric acids와 pyruvic acid가 주요 유기산이었고, 이 들 산은 각각 560.2, 375.8, 162.6 mg이 함유되었다고 발표한 바 있다. 그런데 Kim 등(21), Shin 등(37)의 보고 결과와 본 연구결과와 많은 차이를 보였는데 이는 시료와 시료전처리 및 분석조건의 상이함에 기인된 것으로 사료된다.

Table 6. Changes in free sugars of differently treated garlic

(unit: mg/100 g)

	Control ¹⁾	LTG ²⁾	GDG ³⁾	CDG ⁴⁾
Fructose	343.0 ± 10.11	478.2 ± 5.28	459.9 ± 3.77	345.1 ± 6.14
Glucose	331.3 ± 3.54	355.6 ± 4.86	374.1 ± 2.91	334.9 ± 8.17
Sucrose	1958.9 ± 13.17	2027.9 ± 9.89	2160.1 ± 14.67	3159.8 ± 24.13
1-Kestose	58.1 ± 0.84	105.7 ± 1.02	ND ⁵⁾	157.0 ± 2.64
1-Nystose	125.0 ± 0.79	193.9 ± 2.17	ND	224.0 ± 1.95
1-F-Fructosyl nystose	110.7 ± 1.97	131.7 ± 0.98	ND	137.2 ± 0.77
Total sugars	2,927.06	3,293.21	2,999.16	4,358.19

¹⁾Garlic stored at room temp..

²⁾Garlic stored at 4°C.

³⁾Green discolored garlic.

⁴⁾Conditioned garlic.

⁵⁾Not detected.

유리당

상온저장 마늘인 control, 저온저장한 마늘, 녹변마늘 및 conditioning한 마늘에 대하여 당조성을 살펴보기 위해 HPLC 및 이온크로마토그래피를 이용하여 분석한 결과는 Table 6과 같다. 마늘중에는 sucrose, fructose 및 glucose 피크이외에도 여러 피크가 검출되었으며 이를 확인하기 위하여 maltooligosaccharide(G2-G7), 1-kestose, 1-nystose 및 1-F-fructosyl nystose 등 표준품의 이온크로마토그램을 시료의 크로마토그램과 비교한 결과 1-kestose, 1-nystose 및 1-F-fructosyl nystose도 존재하는 것으로 나타났다. 1-kestose, 1-nystose 및 1-F-fructosyl nystose와 같은 fructooligo-saccharide는 우엉, 양파, 아스파라가스, 마늘, 보리잎 등의 조직속에도 존재하며 기능성올리고당으로 알려져 있다(38-42). 또한 Table 6에 나타난 바와 같이 control, 저온저장한 마늘, 녹변마늘 및 conditioning한 마늘의 총 유리당 함량은 전반적으로 증가하는 경향을 보여주고 있었는데 이는 fractan 등의 저장물질이 가수분해에 의해 저분자의 유리당을 생성시킨 때문이라 생각되며, 감자와 같은 식물체를 저온저장할 경우 일반적으로 일어나는 현상으로 알려져 있다(42). 한편 Park 등(43)은 마늘의 성분조성과 내한성 연구에서 glucose가 0.84%, fructose가 2.33%, sucrose가 0.51% 함유되어 있다 했으며, Shin 등(57)은 냉동저장중의 마늘은 저장초기의 유리당 함량은 마늘 100 g당 glucose, fructose, sucrose가 각각 222.9, 638.7, 589.7 mg인 반면에 -40°C에서 16개월간 저장한 마늘에서는 유리당의 변화는 거의 변화되지 않았다 보고한 바 있는데 이들의 보고와 본 연구결과와 다소 차이가 있는 것은 마늘의 품종과 저장조건 등의 차이에 의한 것으로 사료된다. Shin 등(37)은 국내산 및 수입산의 유리당 함량변화에서 동일 지역 뿐만 아니라 타지역 그리고 수입산 마늘에 따라 유리당 함량은 2배 정도 차이가 있다 한 바 있다.

Allicin

녹변은 마늘 중의 alliin이 alliinase에 의하여 allicin과 pyruvic acid로 분해되고 allicin이 다시 diallyl thiosulfinate와 diallyl disulfide로 분해되어 이들이 pyruvic acid와 서로 작용하여 저급 황화합물 및 carbonyl 화합물을 생성함으로써 발생하는 것으로 알려져 있는데(16-18), control, 저온저장한 마늘, 녹변마늘 및 conditioning한 마늘에 대하여 allicin은 control이 가장 높아 마늘 100 g당 647.9 mg이었으며 녹변마늘에서는 613.8 mg, 그리고 conditioning한 마늘은 648.0 mg으로 저온저장시 다소 allicin이 감소하는 것으로 측정되었다. 일반적으로 마늘에 함유된 allicin

는 건물당 0.6-0.7% 함유되는 것으로 알려져 있어(44,45) 본 연구결과와 잘 일치하였으나 allicin이 녹변에 관여하는 지는 확인할 수 없었다.

향기성분의 변화

향기성분의 분리 및 동정 향기성분의 분석에 있어서 향기성분 추출은 매우 중요한 과정이다. 그것은 향기성분은 극미량이고 저분자 화합물이므로 추출 중에 효소, 열 및 빛 등 주위 환경에 의하여 매우 쉽게 휘발하며 변화하기 때문이다. 현재 향기성분의 추출법으로는 크게 증류에 의한 방법, 용매에 의한 추출법 및 흡착제를 이용한 추출법(46,47)이 있다. Yu 등(48)은 마늘의 향기성분을 분석하기 위하여 증류 및 용매 추출법에 대하여 검토한 결과 Likens-Nickerson 장치를 이용한 연속증류 추출법이 가장 효과적인 방법이라고 하였다. 그러나 Likens-Nickerson 장치를 이용한 추출법은 100°C에서 1시간 이상 추출함으로써 열과 화학반응에 의하여 2차적으로 고분자 향기성분이 생성될 수 있는 단점 때문에 최근에는 가열에 의하여 향기성분이 손실 또는 변형 될 가능성이 높은 비가열 식품 특히 과채류의 향기성분 등을 분석할 때 dynamic headspace concentrator를 이용하여 향기성분을 추출 분석하고 있다(49). 따라서 본 연구에서는 그동안 Likens-Nickerson 및 dynamic headspace concentrator 등을 이용한 예비실험 결과를 근거하여 용매 추출법을 이용, 향기성분을 추출한 후 vigreux column를 사용하여 농축하였다. 또한 향기성분의 분리를 위해 극성이 각기 다른 column(DB 20 및 DB 5)을 사용한 예비실험 결과 전자는 40분 이후의 피크들은 서로 분리가 되지 않은 반면, 후자는 40분 이후의 피크들이 잘 분리되어 극성이 낮은 DB 5 column을 사용 분석하였다. Control, 저온저장한 마늘, 녹변마늘 및 conditioning한 마늘들의 향기성분에 대한 GC profile을 얻은 것을 기초로 GC에 의하여 분리된 각 피크들의 물질을 확인하기 위하여 질량분석기로 분석한 결과 Ion Chromatogram(TIC)을 얻었다. 분리된 peak 중 control은 32개, 저온저장한 마늘은 31개, 녹변마늘은 32개 및 conditioning한 마늘은 32개의 성분을 동정할 수 있었으며 저온저장한 마늘에서 1개의 피크는 확인이 어려웠다 (Table 7). 향기성분의 확인은 표준물질이 있는 것은 표준물질을 GC 및 MS에 주입하여 확인하였으며 그 밖의 것은 WileyNbs library를 이용하여 확인하였다. 이들 동정된 향기성분을 계통별로 분류한 결과 sulfide계통의 성분이 11으로 가장 많았으며 이어 acid가 5종, aldehyde가 3종 그리고 기타 13종이었다.

Table 7. Flavor compounds of garlic treated with different methods

(Unit: peak area/10,000)

Retention time	Name	Control ¹⁾	LTG ²⁾	GDG ³⁾	CDG ⁴⁾	
1	7.33	Benezenamine, 3-fluoro, furan	217	356	351	118
2	8.85	Benzonitrile, ethanethioamide	1732	1012	981	749
3	10.23	1H-Imidazole	149	226	299	113
4	11.87	Benzene	120	195	205	98
5	12.55	Disulfide, methyl 2-propenyl	646	612	587	443
6	12.97	Disulfide, 2-propenyl propyl	181	260	210	155
7	13.17	Disulfide di-propenyl	540	1306	997	718
8	14.29	Trisulfide, methyl 2-propenyl hydrazine	76	74	59	46
9	16.01	3,4-Dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin	3436	4291	3894	3237
10	16.21	Hydrazinocarbothioic acid	361	263	201	172
11	16.58	2-Vinyl-4H-1,3-dithiin	808	1034	889	724
12	17.12	Ethoxycyclohexane	77	133	84	41
13	17.19	Acetaldehyde,	60		40	26
14	18.92	Diallyl trisulfide	44	58	40	27
15	19.48	Thiophene, benzenethiol	494	806	777	579
16	19.87	2-(2-thienyl)Propanal	572	816	705	629
17	20.71	Propanoic acid	330	282	198	120
18	21.2	1,2,5-Selenadiazole	132	96	88	70
19	22.77	Benzaldehyde	49	72	56	35
20	23.2	1-Phenyl-2-propanol	26	36	51	60
21	24.42	BHT, phenol	472	531	489	79
22	24.79	2-Methyl-5-methyl thiophene	45	31	28	21
23	27.48	Propanic acid	76	35	50	40
24	28.03	Trimethylsilane ethane	58	76	50	31
25	28.33	Pyrimidine	79	84	61	38
26	30.16	3-Thiophenecarboxylic acid	52	81	65	59
27	30.79	2-Thiophenecarboxylic acid	140	185	149	106
28	31.39	Thiophene	79	148	94	53
29	31.51	2-Thiophene methanethiol	29	58	45	25
30	33.54	Ethyl isovanillylmandelate, benzothiazole	105	76	85	89
31	33.77	Thianthrene, 5,7-dimethyl-2-methylthio-1-azacyc	203	217	226	248
32	34.07	Thianthrene, 2-(1-thia-2-cyclohexe-6-nyl)-1,3-D	1262	2055	1597	1414
			12643	15498	13651	10364

¹⁾Garlic stored at room temp..²⁾Garlic stored at 4°C.³⁾Green discolored garlic.⁴⁾Conditioned garlic.

함유황 화합물의 변화

Control, 저온저장, 녹변 및 conditioning 처리에 따른 마늘 향기성분 중 함유황 화합물의 변화는 Table 7에 기술된 바와 같이 함유황 화합물 12개 성분 중 11개는 disulfide(methyl 2-propenyl), disulfide(2-propenyl-propyl), disulfide(dipropenyl), 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin, trisulfide(methyl 2-propenyl hydrazine), diallyl trisulfide, thiophene(benzene-thiol), 2-methyl-5-methyl thiophene, thiophene, 2-thiophene methanethiol이었다. 분리된 GC 크로마토그램상 control의 유황화합물 향기성분의 총 면적은 6375인데 비해 저온저장한 마늘에서는 8676, 녹변마늘에서는 7620, conditioning한 마늘에서의 함유황 화합물 면적은 6029로 저온저장에 따른 생리적장해로 녹변유발 잠재능이 나타난 마늘의 함유황 화합물 성분이 현저히 높아지게 됨을 알 수 있었다. 그 중에서 특히 disulfide(di-propenyl)는 저온저장에 의해 2.5 배정도 축적되었고 2-thiophene methanethiol과 thiophene(benzenethiol) 및 thiophene도 약 2배 정도 축적

되었다. 또한 3,4 dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin 및 disulfide(2-propenyl propyl) 등도 1.5 배 이상 함유황 화합물이 축적되었다. 이렇게 저온저장에서 축적된 상당량의 함유황 화합물들은 conditioning시 거의 소진되어 control의 유황화합물의 면적과 같은 수준으로 감소하였음을 알 수 있었다. 그리고 저온저장한 마늘을 마쇄하여 녹변을 유발시킨 마늘시료에서는 저온저장한 마늘보다는 적지만 control이나 conditioning한 마늘보다는 이들 성분함량이 상당히 높은 것을 관찰할 수 있었다. 함유황 화합물이 allicin의 분해산물이며, 이들 함유황 화합물의 일부가 green pigment의 전구물질로 관여한다는 보고⁽¹⁴⁾로 보아 di-propenyl disulfide 등의 화합물이 green pigment 생성에 관여하고 있다고 사료되며, conditioning한 마늘에서는 녹변이 생기지 않는 것은 green pigment 생성에 관여하는 유황 화합물의 농도가 conditioning을 통하여 저온저장전의 수준으로 감소했기 때문으로 해석되었다. 한편, Singh 등(50)은 마늘의 저장온도와 저장기간 및 포장조건에 따른 allyl sulfide와 total

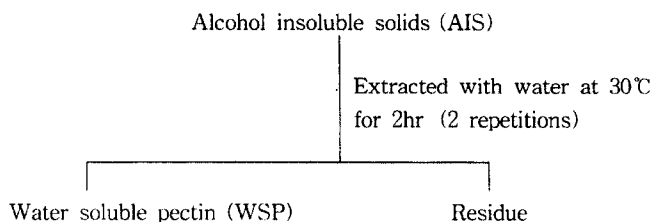


Fig. 1. Fractionation of various soluble pectins from alcohol insoluble solids of garlic.

sulphur 변화를 조사한 결과 실온(24-30°C), 저온저장(0-2°C) 및 37°C에서 12주가 경과한 후 실온 저장된 마늘의 allyl sulfide는 0.53%인데 비해 저온저장에서는 0.66%로 증가하였으며, 37°C에서 저장한 마늘에서는 0.45%로 감소하였다고 보고한 바 있다. 이러한 결과는 실온에서 저장된 마늘의 allyl sulfide와 total sulphur과 같은 유황화합물들이 저온저장시에는 축적됨을 의미하는 것이며 37°C에서는 상기의 유황화합물들이 소진되고 있음을 알 수 있는 결과로서 본 연구결과와 매우 유사하였다. Shin 등(13)은 마늘의 냉동저장 중 품질변화에서 -18°C와 -40°C의 조건에서 향기성분의 변화를 3개월 동안 경시적으로 조사한 결과 일부 황화합물은 감소하였으나 3,4-dihydro-3-vinyl-1,2-dithiane과 2-vinyl-[4H]-1,3-dithiane 그리고 diallyl sulfide 등과 같은 유황화합물들은 -18°C와 -40°C에서 저장한 조건에서 150-500%이상 증가하는 경향을 보여주었다. 이러한 사실은 비록 본 실험 조건(4°C)과 다소 차이는 있지만 그의 연구를 미루어 볼 때 저온에서(4°C) 저장할 경우 유황화합물이 축적되는 것은 물론 -18°C와 -40°C에서도 축적됨을 의미하는 것이라 하겠다. 지금까지 실온에서 저장된 마늘과 이를 저온 저장한 마늘 그리고 저온 저장된 마늘을 conditioning한 마늘사이의 유황화합물의 변화를 고찰한 결과 저온 저장 중 정상적인 대사작용이 억제됨에 따라 축적된 유황화합물을 지닌 저온저장된 마늘이 일정기간 동안 온도조절(conditioning, 35°C)을 거치게 함으로서 그동안 축적되었던 녹변 유발물질들이 conditioning에 의해 모두 소진되어 녹변이 억제된 마늘로 변하는 것으로 사료되었다.

요 약

Control, 저온저장한 마늘, 녹변 마늘 및 conditioning한 마늘의 저장 전후 및 녹변 유발 후의 성분을 비교 분석한 결과 다음과 같았다. 일반성분과 가용성고형분, pH, 유기산 산도 및 총당 등에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났으며, 마늘에 함유된 유기산 함량 중 pyruvic acid는 137.7-160.6 mg%으로서 총 함량은 687.9-733.7 mg% 수준이었다. 마늘의 유리당의 분포는 sucrose, fructose, glucose 순으로 높았으며, 1-kestose, 1-nystose 및 1-F-fructosyl nystose와 같은 fructooligosaccharide도 다소 함유되어 있었다. Control, 녹변마늘 및 conditioning한 마늘에 대하여 allicin은 각각 647.9, 613.8 mg 및 648.0 mg%이 존재하는 것으로 분석되었다. 마늘에 존재하는 향기성분을 GC/MSD로 조사한 결과 분리된 peak 중 control은 32개, 저온저장한 마늘은 31개, 녹변마늘은 32개 및 conditioning한 마늘은 32개의 성분을 동정할 수 있었으며, 이들 동정된 향기성분을 계통별로 분류한 결과 sulfide계통의 성분이 11으로 가장 많았으며 acid가 5종, aldehyde가 3종 그리고 기타 13종이었다. Control, 저온저장한 마늘, 녹변마늘 및 conditioning한 마늘간에 sulfide의 변적을 조사한 결과 disulfide(di-propenyl), 2-thiophene methaneth-

iol, thiophene, 3,4 dihydro-3-vinyl-1,2-dithiin, 2-vinyl-4H-1,3-dithiin 등의 함유황 화합물과 수용성펙틴 등이 control에 비해 저온저장한 마늘에서 높게 검출되었으며, 저온저장 후 conditioning 과정을 거치면 높았던 함유황 화합물과 수용성펙틴 등이 control 수준으로 감소함을 알 수 있었다. 그리고 저온저장한 마늘을 마쇄하여 녹변을 유발시킨 마늘시료에서는 저온저장한 마늘보다는 함유황 화합물과 수용성펙틴 등의 물질이 적지만 control이나 conditioning한 마늘보다는 이들 함량이 매우 높음을 관찰할 수 있었다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 마늘의 녹변현상은 마늘을 저온저장할 때 di-propenyl disulfide 등의 함유황 화합물과 수용성 pectin질이 축적되었다가 마늘이 마쇄로 alliinase가 이들 물질과 반응하여 녹변색소가 생성되는 것으로 사료되었다.

문 헌

1. Sterling C. Gorgeous glorious garlic. Reader's Dig. 115: 61-64 (1978)
2. Park MH. Cryoprotectivity and subzero temperature storage as affected by physicochemical characteristics of garlic bulbs. PhD thesis, Chung-Ang University, Ansung, Korea (1986)
3. Mathur PB. Extension of storage life of garlic bulbs by gammairradiation. J. Appl. Rad. Isotopes 14: 625-631 (1963)
4. Kwon JH, Byun MW, Cho HO. Quality evaluation of ground garlic and onions treated with chemical fumigants and ionizing radiation. Korean J. Food Sci. Technol. 19(2): 107-112 (1987)
5. Kwon JH, Yoon HS, Byun MW, Cho HO. Chemical changes in garlic bulbs resulting from ionizing energy treatment at sprout-inhibition dose. J. Korean Agric. Chem. Soc. 31(2): 147-150 (1988)
6. Cho HO, Kwon JH, Byun MW, Yoon HS. Batch scale storage of garlic by irradiation combined with natural low temperature. Korean J. Food Sci. Technol. 16(1): 66-70 (1984)
7. Kwon JH, Yoon HS, Sohn TH, Byun MW, Cho HO. Effect of gamma irradiation on the physiological characteristics of garlic bulbs during storage. Korean J. Food Sci. Technol. 16(4): 408-412 (1984)
8. Yang KH. What is the Radiation Food? KFDA, Seoul, Korea (2001)
9. Chung HD. Effect of maleic hydrazide on alliinase activity of garlic, *Allium sativum* L., J. Korean Soc. Hort. Sci. 14: 37-40 (1973)
10. Chung HD, Kim JS, Lee JP. Effect of application time of maleic hydrazide on growth and chemical constituents of garlic plants. J. Korean Soc. Hort. Sci. 15(1): 14-19 (1974)
11. Chung HD, Lee WS, Lee JP. Maleic hydrazide-growth regulators interactions in growth of sprouts and roots of garlic. J. Korean Soc. Hort. Sci. 14(1): 31-35 (1973)
12. Lee YC, Shin DB, Hwang JB, Kim KT, Kim MN, Kim DH, Kim JH, Kim D, Hawer WD, Ha JH, Koo MS, Kim YS, Lee BJ, Han CW. Development of New Processing Methods for Garlic and Identification of Flavor Compounds, Chung-Ang University, Ansung, Korea (1998)
13. Shin DB, Lee YC, Kim JH. Changes in Quality of garlic during frozen storage. Korean J. Food Sci. Technol. 32: 102-110 (2000)
14. Imai S, Akita K, Tomorake M, Sauad H. Blue pigment formation from onion and garlic. In: 1996 IFT Annual Meeting, New Orleans, LA, USA (1996)
15. Hwang JB. Control of green discoloration in low temperature stored garlic. PhD thesis, Chung-Ang University, Ansung, Korea (2002)
16. Cavallito CJ, Bailey JH. Alliin the antibacterial principle of *Allium sativum*. Isolation physical properties and antibacterial action. J. Am. Chem. Soc. 66: 1950-1951 (1944)
17. Stoll A, Seebeck E. Chemical investigation on alliin, the specific principle of garlic. Adv. Enzymol. 11: 377-399 (1951)
18. Stoll A, Seebeck E. Uber die enzymatischen abbau des alliiins

- und die eigenschaften der alliinase. *Helv. Chim. Acta.* 32: 197-205 (1949)
19. Brodnitz MH, Pascale JV. Flavor components of garlic extract. *J. Agric. Food Chem.* 19: 273-280 (1971)
 20. Saghir AR, Mann LK, Bernhard RA, Jacobsen JV. Determination of aliphatic mono and disulfides in allium by gas chromatography and their distribution in the common food species. *Proc. Am. Soc. Hort. Sci.* 84: 386-398 (1964)
 21. Kim DM, Kim KH. On the development of flesh greening of the stored garlic. *Korean J. Food Sci. Technol.* 22: 50-55 (1990)
 22. AOAC. Official Methods of Analysis. 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA (1990)
 23. Kaneko K, Sato C, Watanabe T, Maeda Y. Changes of cation contents and solubilities of pectic substances during brining of various vegetables. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 31: 379-383 (1984)
 24. Manabe M, Naohara J. Properties of pectin in satsuma mandarin fruits (*Citrus Unshiu* Marc.). *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 33: 602-608 (1986)
 25. McComb EA, McCready RM. Colormetric determination of pectic substances. *Anal. Chem.* 24: 1630-1638 (1952)
 26. Cristina MG, Luh BS. HPLC analysis of organic acid and sugars in tomato juice. *J. Food Sci.* 51: 571-575 (1986)
 27. Ha JH, Hawer WD, Park YG, Nam YJ. Analysis of nonvolatile organic acid using capillary gas chromatography. *Anal. Sci. Technol.* 2: 131-136 (1988)
 28. AOAC. Official Methods of Analysis. 13th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA (1980)
 29. Mochizuki EA. Simultaneous determination of alliin and alliin in allium plants and their products by liquid chromatography. *J. AOAC Int.* 80: 242-290 (1997)
 30. National Rural Living Science Institute. Food Composition Table. 6th rev., pp. 106-120. RDA, Suwon, Korea (2001)
 31. Shin DB. Effect of extraction and dehydration methods on flavor compounds of garlic powder. PhD thesis, Chung-Ang University, Ansong, Korea (1995)
 32. Block E. The chemistry of garlic and onions. *Sci. Am.* 36: 94-99 (1985)
 33. Spare CG, Virtanen AI. On the lachrymatory factor in onion (*allium cepa*) vapors and its precursor. *Acta Chem. Scand.* 17: 641-650 (1963)
 34. Whitaker JR. Development of flavor, odor and pungency in onion and garlic. *Adv. Food Res.* 22: 73-133 (1976)
 35. Park MH, Kim HK, Shin DB, Kim DM. Development of New Products from Garlic and Onion. Korea Food Research Institute, Sungnam, Korea (1993)
 36. Shin DB, Lee YC, Kim JH. Changes in quality of garlic during frozen storage. *Korean J. Food Sci. Technol.* 32: 102-110 (2000)
 37. Shin DB, Hawer WD, Koo MS, Kim YS, Jeun HS. Quality Evaluation of Garlic from Different Cultivation Area. Korea Food Research Institute, Sungnam, Korea (2001)
 38. Slaughter LH, Livingston DP. Separation of fructan isomers by high performance anion exchange chromatography. *Carbohydr. Res.* 253: 287-293 (1994)
 39. Darbyshire B, Robert JH. The association of fructans with percentage dry weight in onion cultivars suitable for dehydrating. *J. Sci. Food Agric.* 30: 1035-1042 (1979)
 40. Praznik W, Spies T, Hofinger A. Fructooligosaccharides from the stems *Triticum aestivum*. *Carbohydr. Res.* 235: 231-238 (1992)
 41. Shiomi N, Onodera S. Separation of fructooligosaccharides isomers by anion-exchange chromatography. *Agric. Biol. Chem.* 55: 1427-1433 (1991)
 42. Choi SJ. Postharvest Physiology of Horticultural Crops. Sunggoonsa, Seoul, Korea (1996)
 43. Park MH, Kim JP, Kwon DJ. Physico-chemical characteristics of components and their effects on freezing point depression of garlic bulbs. *Korean J. Food Sci. Technol.* 20: 205-212 (1988)
 44. Lawson LD, Steven GW, Bronwyn GH. HPLC Analysis of alliin and other thiosulfates in garlic clove homogenates. *Planta Med.* 57: 263-270 (1991)
 45. Muller B. Garlic (*Allium sativum*): Quantitative analysis of the tracer substance alliin and alliin. *Planta Med.* 56: 589-590 (1990)
 46. Park SK. What flavor compound study is and what's the way of it?(1). *Food Sci. Ind.* 24(4): 88-100 (1991)
 47. Park SK. What flavor compound study is and what's the way of it?(2). *Food Sci. Ind.* 25(1): 48-58 (1992)
 48. Yu TH, Wu CM, Liou YC. Volatile compound from garlic. *J. Agric. Food Chem.* 37: 725-731 (1989)
 49. Hawer WD. Studies on variation of volatile flavour compound in maturing of cabbage *kimchi*. pp. 175-190. In: *Korean Food Sci. Technol. Symposium. The Korean Society of Food Science and Technology*, Seoul, Korea (1994)
 50. Singh LJ, Pruthi JS, Sreenivasamurthy V, Swaminathan M, Subrahmanyam V. Effect of type of packaging and storage temperature on allyl sulphide, total sulphur, antibacterial activity and volatile reducing substances in garlic powder. *J. Food Sci.* 24: 453-460 (1959)

(2003년 2월 28일 접수; 2004년 1월 5일 채택)